

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-123791

(43)Date of publication of application : 25.04.2003

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
C08F 2/44
H01B 1/06
H01M 8/10
// H01M 8/06

(21)Application number : 2001-310938

(71)Applicant : WATANABE MASAYOSHI
MITSUSHIMA SHIGENORI
TAKEOKA TAKAKAZU

(22)Date of filing : 09.10.2001

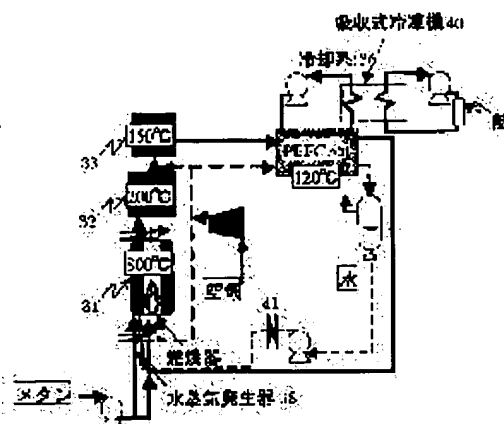
(72)Inventor : WATANABE MASAYOSHI
MITSUSHIMA SHIGENORI
TAKEOKA TAKAKAZU
NODA AKIHIRO
KUDO KENJI
SAKAMOTO RIYOUO

(54) PROTON CONDUCTOR AND FUEL CELL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a proton conductor capable of attaining proton conductivity of 10^{-2} S cm⁻¹ in a dry condition, that is, in a non-humidity condition at 100°C or more and to provide a polymer solid electrolyte fuel cell using the proton conductor as an electrolyte.

SOLUTION: The electrolyte prepared by combining ionic liquid and Bronsted- Lowry acid serving as a proton donor together into a complex shows nonaqueous proton conductivity at 100°C or more. In this way, a temperature of the solid polymer fuel cell PEFC 35 is increased and cold can be supplied with it is connected to an absorption-refrigerator 40, and heat for generating steam to be supplied to a reformer 31 can be obtained.



Consequently, system efficiency can be improved.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

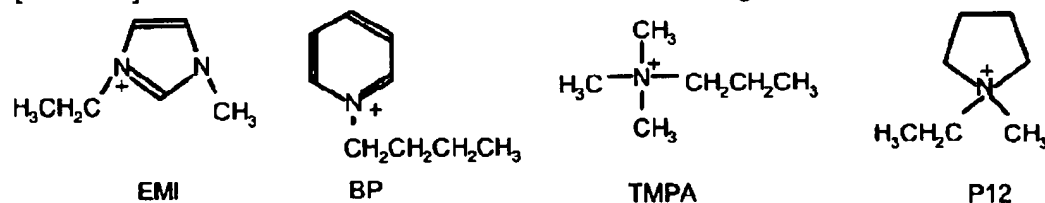
[Claim(s)]

[Claim 1] A proton conductor in which it is a proton conductor which comprises an ionic liquid and a proton donor, and this ionic liquid comprises the 4th class ammonium and an anion, and this proton donor is BURONSU Ted lowly acid.

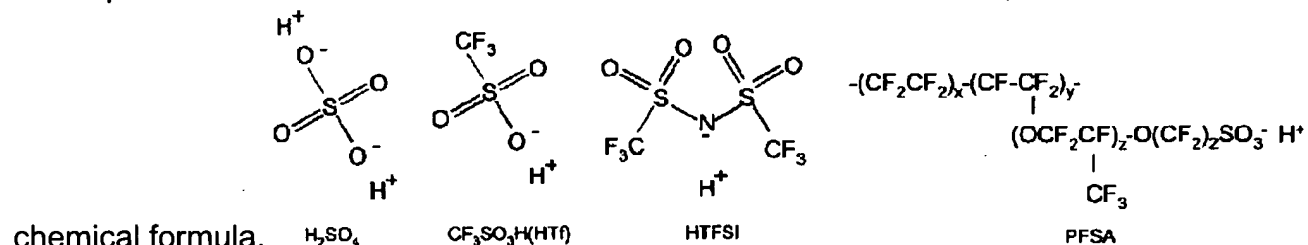
[Claim 2] Said the 4th class ammonium is imidazolium, pyridinium, or $N^+R^1R^2R^3R^4$ (among a formula). $R^1 - R^4$ may express an alkyl group, an aryl group, or an aralkyl group, respectively, and R^3 and R^4 may form a cycloalkyl group. The proton conductor according to claim 1 with which it is expressed.

[Claim 3] Said anion $AlCl_4^-$, aluminum₃Cl₈⁻, aluminum₂Cl₇⁻, PF_6^- , BF_4^- , $CF_3SO_3^-$, $2N^{(CF_3SO_2)^-}$, $3C^{(CF_3SO_2)^-}$, and the proton conductor according to claim 1 or 2 with which it comes out, and it is and said BURONSU Ted lowly acid has a sulfonic group or a phosphate group.

[Claim 4] Said the 4th class ammonium is a following chemical formula.



It is expressed with whether it is ***** and said BURONSU Ted lowly acid is a following



(x, y, and z express a positive number among a formula, respectively.) -- the proton conductor according to any one of claims 1 to 3 which is either or tris trifluoromethylsulfonyl methide acid (HTFSM).

[Claim 5]The proton conductor according to any one of claims 1 to 4 obtained when this proton conductor polymerized [proton conductor / said] a monomer of the 4th class ammonium, an anion, and these polymers, and a mixture of a proton donor including polymers further.

[Claim 6]The proton conductor according to claim 5 which said polymers are [proton conductor] addition condensation things and polymerizes said monomer by mixing a polymerization initiator into said mixture, and/or heating said mixture.

[Claim 7]A fuel cell using the proton conductor according to any one of claims 1 to 6 as an electrolyte.

[Claim 8]Insert an electrolyte with an anode and a cathode, and also these are inserted with a separate conductive separator, A gas passageway is provided in the anode [of each of this separator], and cathode side, respectively, It is a fuel cell which pours fuel to a gas passageway in a separator by the side of this anode, and pours an oxidizer to a gas passageway in a separator by the side of this cathode, A fuel cell which this electrolyte is the proton conductor according to any one of claims 1 to 6, and is characterized by this anode and this cathode comprising this electrolyte and a platinum catalyst.

[Claim 9]Laminated material which carried out the plural laminates of a fuel cell according to claim 7 or 8 or this fuel cell, A fuel cell system whose temperature at the time of said fuel cell operation it is a fuel cell system which comprises a means to cool this, and a means which takes out heat from this cooling method, and air is used for said oxidizer using synthesis gas which made said fuel reduce carbon monoxide concentration, and is not less than 100 **.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the applied system of the proton conductor which can be used for electrochemical devices, such as a cell and electrolysis, the fuel cell using this proton conductor as an electrolyte, and a fuel cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] The perfluorocarbon-sulfonic-acid film etc. are used for the electrolyte membrane of the conventional solid polymer electrolyte form fuel cell (JP, 7-90111, A). Since the water in which a perfluorocarbon-sulfonic-acid film is contained in a film serves as a proton conduction path, There are dryness and a fault that it cannot be used in particular by a not less than 100 ** operating condition (J. Sumner et al., J. Electrochem. Soc., 145, and 107 (1998)). In order to raise the proton conductivity in dryness, the trial which makes especially an organic polymer contain a proton electro-conductivity applying agent, and attains high temperature operation is also made (JP, 2001-35509, A). Besides this, in order [, such as a silica distribution perfluoro sulfonic acid film (JP, 6-111827, A), inorganic-organic bipolar membrane (JP, 2000-90946, A), and a phosphoric acid dope graft film (JP, 2001-213987, A),] to solve this, various trials are made. However, the film of these conventional technologies is compared with the usual perfluoro sulfonic acid film, Although the proton conductivity in dryness is improving, the proton conductivity more than $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ which can be used as an electrolyte membrane for solid polymer electrolyte form fuel cells on the not less than 100 ** conditions of not humidifying is not attained.

[0003] On the other hand, this invention persons observed the ionic liquid as a material of such an electrolyte. An ionic liquid is also called ambient temperature molten salt and room temperature fused salt, and Fixity, ion conductivity, It is the fluid excellent in thermal stability and electrochemical stability (JP, 11-297355, A, JP, 08-245493, A, JP, 10-092467, A, JP, 10-

168028,A, etc.), An ionic liquid. Used examination of the ion-conductive poly membrane is also performed (Journal of JP,2001-167629,A, JP,07-118480,A, JP,08-245828,A, JP,10-265673,A, JP,10-265674,A). The Electrochemical Society and 147 (1) 34-37 (2000). Although the application to a capacitor, a rechargeable battery, a solar cell, a fuel cell, etc. is expected in the ion conductor adapting these ionic liquids and ionic liquids, Although the lithium ion conductivity for the application to the ion which constitutes an ionic liquid, or a lithium secondary battery is checked, proton conductivity indispensable to a hydrogen-oxygen type fuel cell is not checked.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention provides the proton conductor which can attain the proton conductivity more than $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ by dryness, i.e., the not less than 100 ** conditions of not humidifying, It aims at providing the solid polymer electrolyte form fuel cell which uses this proton conductor as an electrolyte. Such a fuel cell can generate a steam required for the reformer for supplying hydrogen to a fuel cell using exhaust heat, or can provide the cold energy double wage system using the absorption refrigerator using exhaust heat.

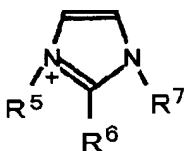
[0005]

[Means for Solving the Problem]This invention persons found out that an obtained electrolyte showed the proton conductivity of a non-drainage system at temperature of not less than 100 ** by composite-izing combining BURONSU Ted lowly acid which is an ionic liquid and a proton donor. That is, this invention is a proton conductor which comprises an ionic liquid and a proton donor, this ionic liquid comprises the 4th class ammonium and an anion, and this proton donor is a proton conductor which is BURONSU Ted lowly acid. This invention is a fuel cell which uses this proton conductor as an electrolyte. Laminated material in which this invention carried out the plural laminates of this fuel cell or this fuel cell, It is a fuel cell system which comprises a means to cool this, and a means which takes out heat from this cooling method, and air is used for said oxidizer using synthesis gas which made said fuel reduce carbon monoxide concentration, and it is a fuel cell system whose temperature at the time of said fuel cell operation is not less than 100 **. A freezer usually used in the field concerned, heat exchangers, or these equivalent devices are used for a means which takes out this cooling method and heat.

[0006]

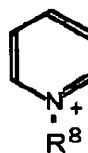
[Embodiment of the Invention]The proton conductor of this invention comprises an ionic liquid and a proton donor. This ionic liquid comprises the 4th class ammonium and an anion. The 4th class ammonium used by this invention takes the gestalt of either imidazolium, pyridinium or $\text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$. the inside of a formula, $\text{R}^1 - \text{R}^4$ -- respectively -- an alkyl group -- desirable -- four or less carbon number -- more -- desirable -- the alkyl group of a straight chain, and an

aryl group -- desirable -- a phenyl group or an aralkyl group -- benzyl is expressed preferably. R^3 and R^4 may form a cycloalkyl group and the carbon number which may have a side chain especially whose carbon number is two or less may form especially the cycloalkyl group of 4 seven or less.



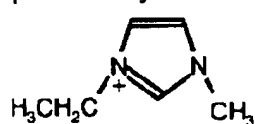
[0007]Imidazolium is a lower type.

It comes out, and it is expressed, R^5 , R^6 , and R^7 are hydrogen or an alkyl group among a formula, respectively, and this alkyl group is [a carbon number is four or less preferably, and]

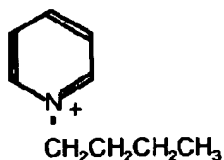


a straight chain more preferably. Pyridinium is a lower type.

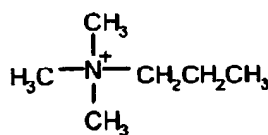
It comes out, and it is expressed, R^8 is hydrogen or an alkyl group among a formula, and this alkyl group is [a carbon number is four or less preferably, and] a straight chain more preferably. In such the 4th class ammonium, it is especially a following chemical formula.



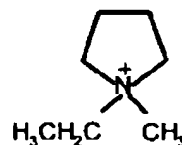
EMI



BP



TMPA



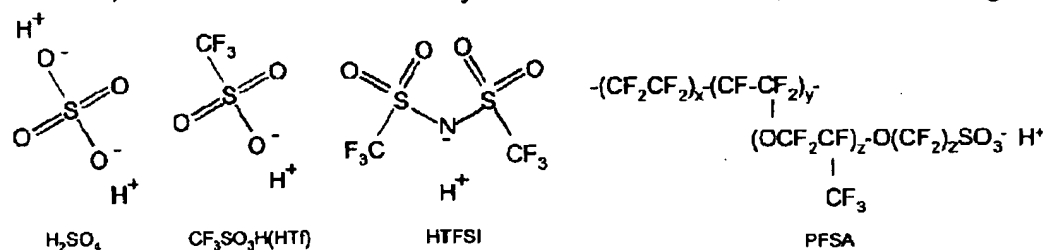
P12

What is expressed with whether it is ***** is preferred.

[0008]Although there is no restriction in particular in the anion used by this invention, AlCl_4^- , aluminum₃Cl₈⁻, aluminum₂Cl₇⁻, It is good to use PF_6^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- , ${}^2\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)^-$, and ${}^3\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)^-$.

[0009]When using the 4th class ammonium cation, an ionic liquid carries out equimolecular amount mixing of the halogenide of the 4th class ammonium, the silver salt of an anion kind, and the lithium salt, and is obtained ionic exchange and by refining, for example. In order to remove the silver halide and lithium halide to generate enough, it is preferred to wash with water to the case of a suitable solvent, for example, EMITFSI, and to refine. An ionic liquid is obtained by only mixing the above-mentioned 4th class ammonium (cation) and anion. Although it is mixable by arbitrary ratios, this the 4th class ammonium and anion are mixed by an equivalent, in order to function as an ionic liquid. However, this ratio may shift from an equivalent about 5%.

[0010]A proton donor is BURONSU Ted lowly acid. As this BURONSU Ted lowly acid, phosphoric acid, sulfuric acid, sulfonic acid, inorganic solid acid, and these derivatives can be used. When the proton conductor of this invention is constituted in this, when phosphoric acid is used, since that operating temperature is about 200 **, these are preferred [when sulfonic acid is used, that operating temperature is to about 150 **, and / operating temperature]. Especially since the degree of disassociation of sulfonic acid is high, it is preferred. What has a not much small electric charge over an ion radius (** of ion) has a weak function as a proton donor, and what has this not much large on the other hand is too strong, and is not suitable. That is, as BURONSU Ted lowly acid of this invention, it is a following chemical formula.



(x, y, and z express a positive number among a formula, respectively.) -- what is expressed with either, and tris trifluoromethylsulfonyl methide acid (HTFSM) are more preferred, and HTf, HTFSI, and especially HTFSM are preferred.

[0011]Although an ionic liquid and a proton donor are mixable by arbitrary ratios, if a proton donor becomes superfluous, the mobility of a proton will become low, proton conductivity becomes low, or the heat resistance which is the feature of an ionic liquid falls. Therefore, it is preferred that the proton donor of below an equivalent is 0.01-0.5 Eq especially to the 4th class ammonium.

[0012]The proton conductor of this invention may be added to an ionic liquid and a proton donor, and also may also contain polymers. The manufacturing method of the electrolyte membrane which consists of an ionic liquid and BURONSU Ted lowly acid, Besides the RIKYASUTO method from the solution which the solvent was made to distribute, the polymers which have a BURONSU Ted lowly acid radical like this example, How to impregnate with an ionic liquid the poly membrane which has a BURONSU Ted lowly acid radical represented by a PFSA film and the polystyrene sulfonate film, The ion gel film of application of the spot polymerization which produces a film by mixing a polymerization initiator with the ionic liquid currently indicated by JP,8-245828,A, and the monomer of polymers with high compatibility and an ionic liquid can be used. An ionic liquid and compatibility are high and thermally Namely, stable HTFSI (screw trifluoromethylsulfonyl amic acid), It is a BURONSU Ted lowly acid addition ion gel film which mixes the ionic liquid and polymers monomer which added BURONSU Ted lowly acid, such as HTf, and a polymerization initiator, and produces a film. As an example of a polymers monomer, there are AZUBISU isobutyronitrile, benzoyl peroxide,

dibenzoyldisulfide, etc. as the mixture of methyl methacrylate (MMA) and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), and a polymerization initiator. As for the mole ratio of a polymers monomer and an ionic liquid, 10:1 to about 3:7 are preferred.

[0013]Although the electrode (an anode and a cathode) can use any electrodes, preferably, PTFE liquid etc. are mixed the carbon which supported the precious metal catalyst of platinum etc., an ionic liquid, a proton donor, and if needed, this is applied on carbon paper, and this is produced by carrying out dry calcination. An electrode / electrolyte membrane zygote is producible by pinching the above-mentioned electrolyte membrane by this electrode of two sheets, and carrying out the hotpress of this at 120-150 **.

[0014]The fuel cell of this invention uses the above-mentioned proton conductor as an electrolyte. this fuel cell -- the anode side -- fuel -- pouring hydrogen or hydrocarbon preferably -- the cathode side -- an oxidizer -- it is constituted so that oxygen or air may be passed preferably (JP,05-326010,A, JP,2000-315507,A, JP,2001-176521,A, etc.). As especially shown in drawing 1 - 3, an electrolyte is inserted with an anode and a cathode, Insert these with a separate conductive separator and a gas passageway is provided in the anode [of each of this separator], and cathode side, respectively, It is a fuel cell which pours fuel to the gas passageway in the separator by the side of this anode, and pours an oxidizer to the gas passageway in the separator by the side of this cathode, and this electrolyte is the above-mentioned proton conductor, and a fuel cell, wherein this anode and this cathode comprise this electrolyte and a platinum catalyst is preferred. As this separator, porous carbon crossing and carbon paper are preferred, and in this structure, these two separators are constituted so that it may not flow.

[0015]An example of this fuel cell is shown in drawing 1. The electrode / electrolyte membrane zygote 20 which comprises the proton conductor 27, the anode 28, and the cathode 29 of this invention are inserted with the separators 21 and 22 made from graphite, and a fuel cell is constituted. These each separators 21 and 22 have a gas passageway for circulating fuel or oxygen on that one side, and this gas passageway is provided, respectively so that the anode 28 and the cathode 29 may be touched. This fuel cell is inserted and fixed with the end plate 24 made from stainless steel via the copper tag blocks 23. The end plate 24 made from stainless steel of both sides is bound tight with the bolt 25 with an insulating insulator. These separators 21 and 22, the copper tag blocks 23, and the end plate 24 made from stainless steel are penetrated, the gas inlet and the exit are established in the anode and cathode side, respectively, and fuel gas and oxidant gas circulate, touching an electrode through these, respectively. Fuel passes to the anode 28 side (hydrogen etc.), and oxidants (oxygen etc.) are poured to the cathode 29 side. usually carrying out the plural laminates of the unit of such a fuel cell if needed -- business -- **** .

[0016]Good performance is obtained when the fuel cell of this invention supplies non-

humidifying water matter fuel and oxygen (air) in 120 °C more than the boiling point of water. Therefore, a system and a different system can be built conventionally. A system is shown in drawing 2 conventionally which uses natural gas, town gas, etc. as raw materials and mineral fuel. In order to reduce the carbon monoxide concentration which supplies raw materials and mineral fuel and a steam to the reformer 31, reforms to synthesis gas in the conventional system, and is contained in synthesis gas, After processing with the water gas shift reaction machine 32 and the selective oxidation machine 33, the humidifier 34 performs humidity control and fuel is supplied to PEFC(solid polymer fuel cell)35. The exhaust fuel gas of a fuel cell is burned with the burner 39, and it is considered as the reaction fever of the reformer 31. Temperature control of PEFC35 is carried out by the cooling system 36, and exhaust heat is discharged as warm temperature by a condensator / heat utilization 37. An available temperature in a condensator / heat utilization 37 will be about 60-80 °C. On the other hand, in the system using the fuel cell of this invention, as shown in drawing 3, the humidifier 34 (drawing 2) becomes unnecessary, and in connection with this, it is simplified also including a control system, and low cost-ization can be attained. Since the temperature of PEFC35 becomes high, it can connect with the absorption refrigerator 40 and cold energy can be supplied. By connecting the heat exchanger 41 and the cooling system 36, the heat for generating the steam supplied to the reformer 31 can be acquired, and system efficiency can be raised.

[0017]

[Effect of the Invention]This invention provides a completely new proton conductor by combining BURONSU Ted lowly acid which is an ionic liquid and a proton donor. This proton conductor can attain the proton conductivity more than $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ by dryness, i.e., the not less than 100 °C conditions of not humidifying. If the solid polymer electrolyte form fuel cell which uses this proton conductor as an electrolyte can be functioned on the not less than 100 °C conditions of not humidifying and this fuel cell is used, A steam required for the reformer for supplying hydrogen to a fuel cell using exhaust heat can be generated, or the cold energy double wage system using the absorption refrigerator using exhaust heat can be provided.

[0018]

[Example]Hereafter, although this invention is illustrated in the example, it does not mean limiting this invention.

In example 1 this example, it was confirmed using the EMITFSI-HTf (trifluoromethanesulfonic acid) system whether the mixed stock of an ionic liquid and BURONSU Ted lowly acid would function as a proton conductor. After dissolving EMIBr (made by solvent innovation (Solvent Innovation)) in the mixed solvent (volume ratio 1:1) of 2-propanol (Wako Pure Chem best) and ethyl acetate (Wako Pure Chem best) at 30 % of the weight, it was made to recrystallize and refined. Refined EMIBr and LiTFSI (made by Aldrich (Aldrich)) are mixed at 90 % of the weight

to equimolar underwater, and it was made to react, agitating at 70 °C for 24 hours using an oil bath. The solution after a reaction was washed with water. Since the compatibility over water was 1% or less, generated EMITFSI was extracted as an oil reservoir. The physical properties of output (EMITFSI) were melting point -17 to -15 °C, decomposition temperature [of 417 °C] (10% weight loss temperature), and density 1.512 g cm⁻³ (30 °C), and viscosity 27.2 mPas (30 °C).

[0019] As opposed to EMITFSI obtained as mentioned above in the cell 1 made from heat-resistant glass of U character shown in drawing 4, The sample 2 which carried out stirring mixing of 14% of the weight of the HTf (the Wako Pure Chem make, 98% of purity) was put in, the platinum electrode 3 and the platinum electrode 4 have been arranged on both sides of the cell 1, and hydrogen or nitrogen was circulated in the near bubbling pipe 5 of the platinum electrode 3. DC power supply 6 were connected and the energization examination was done so that the electrode 3 might turn into an anode and the electrode 4 might turn into a negative electrode. The result of an energization examination is shown in drawing 5. When circulating hydrogen in the bubbling pipe 5, current flowed in proportion to the voltage between the electrode 3 and the electrode 4, and the generation of gas was observed from the electrode 4. On the other hand, when nitrogen was circulated in the bubbling pipe 5, current hardly flowed. By circulating hydrogen in the bubbling pipe 5, it is lower type electrode 3 (anode) $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ at each electrode in H_2 atmosphere. $2e^-$ electrode 4 (negative electrode) $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$. Although the reaction shown by $2e^- \rightarrow H_2$ occurs, It is thought that it is because an electrode reaction substance does not exist when nitrogen is circulated (N_2 atmosphere). That is, it turned out that the mixed stock of an ionic liquid and BURONSU Ted lowly acid functions as a proton conductor.

[0020] In order that the mixed stock of example 2 ionic liquid and BURONSU Ted lowly acid might measure proton conductivity, it measured using the cell shown in drawing 6. Two kinds of samples which carried out stirring mixing of 4.7 % of the weight and 14% of the weight of the HTf (the Wako Pure Chem make, 98% of purity) were used to EMITFSI prepared in Example 1. attaching Luggin capillary 16 and Luggin capillary 16' to the both sides of the cell which inserted this sample -- Luggin capillaries 16 and 16 -- it stored in the standard poles 17 and 17 inside, respectively. Bubbling pipe 15' was attached also to the electrode 14 side, and hydrogen was circulated from the bubbling pipes 15 and 15'. energizing between the electrode 13 and the electrode 14 by DC power supply 16, and measuring the voltage between the standard poles 17 and 17 -- Luggin capillaries 16 and 16 -- the voltage drop of the distance 18 of a between was measured and the mixed stock of an ionic liquid and BURONSU Ted lowly acid asked for proton conductivity by Ohm's law. A measurement result is shown in drawing 7. When temperature becomes high, it is an example about the tendency for proton conductivity

to become large. The proton conductivity at 100 °C is a value which is equal to the quality of aqueous electrolysis in abbreviation 0.04 S cm^{-1} and ordinary temperature, and it turned out that it is the proton conductor outstanding in nonaqueous system environment.

[0021]The electrolyte membrane which consists of example 3 ionic liquid and BURONSU Ted lowly acid was produced and evaluated. Ion exchange capacity used the perfluoro sulfonic acid (PFSA) solution of $0.91 - 1.1 \text{ meq g}^{-1}$ as a compound raw material which BURONSU TEDDO lowly acid and polymers combined. ion exchange capacity -- the PFSA solution of 0.91 meq g^{-1} -- a Nafion solution (the product made by Aldrich (Aldrich).) The PFSA solution of 5-% of the weight PFSA, a 15-% of the weight water **META Norian solvent, 1.0 meq g^{-1} , and 1.1 meq g^{-1} is an ASHIPU REXX (5-% of the weight PFSA, 15-% of the weight water **META Norian solvent) solution by Asahi Chemical Co., Ltd. EMITFSI used as an ionic liquid was come to hand and prepared by the method of the example 1 statement. EMITf used the Aldrich make and 97% of purity. After mixing and stirring 10 to 30% of the weight of EMITFSI, or EMITf to PFSA in a PFSA solution and a solution, the cast was carried out on the petri dish made from heat-resistant glass, desiccation and heat treatment were performed at 80-150 °C, and it was considered as the electrolyte membrane of a PFSA system.

[0022]The relation of the quantity of EMITFSI and the ion exchange capacity (catalog value) of a PFSA solution which are contained in the PFSA-ionic liquid bipolar membrane which mixed and produced 30% of the weight of EMITFSI in the PFSA solution is shown in drawing 8. Heat treatment temperature is 150 °C. The PFSA with large ion exchange capacity of EMITFSI content was higher. (O seal of drawing 8) and EMITFSI content increased by using the solvent which added 30% of the weight of methanol to the PFSA solution of ion-exchange-capacity 0.91 meq g^{-1} . In order to evaluate the thermal stability of these films, the result of having performed thermogravimetric measurement is shown in drawing 9. The weight change was measured carrying out temperature up to thermogravimetric measurement by a part for 5 °C/in argon atmosphere using TGD 9600 by a vacuum science-and-engineering company. The one where the mixed amount of EMITFSI is high and heat treatment temperature is higher has a small rate of weight loss. In the solvent which added methanol, the rate of weight loss is still smaller. In order to improve thermal stability, when producing bipolar membrane, in order to fully evaporate [which uses the solvent which adds methanol and evaporates easily] a solvent so that the content of an ionic liquid may become high, methods, such as heat-treating at a high temperature, are effective. By the system containing an ionic liquid, to carrying out weight loss of the PFSA which does not add an ionic liquid rapidly in the temperature of not less than 250 °C, and degradation of decomposition of a sulfone group, etc. having taken place. The rapid weight loss from 250 °C is not seen, but when an ionic liquid exists, heat resistance's of the PFSA film itself improves.

[0023]The measurement result of the proton conductivity of PFSA-EMITFSI bipolar membrane, PFSA-EMITf bipolar membrane, and a PFSA film is shown in drawing 10. Measurement used the direct-current 4 terminal method in the inside of dry hydrogen atmosphere. In the temperature rise process, the water currently held evaporated, proton conductivity was lost rapidly, and the PFSA film showed the irreversible action in the temperature fall process. Although the PFSA film was film state transparent originally, the PFSA film after measure resistance test termination was colored brown. On the other hand, when temperature became high according to the Arrhenius rule, proton conductivity also became high, and PFSA-TFSI bipolar membrane and PFSA-EMITf bipolar membrane showed the action reversible also at the time of a temperature fall. The bipolar membrane of these ionic liquids and BURONSU Ted lowly acid shows the tendency for proton conductivity to become large if temperature becomes high, By PFSA-TFSI bipolar membrane, a not less than 100 °C temperature range especially showed the proton conductivity more than $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ sufficient as an electrolyte membrane for fuel cells.

[0024]The example using PFSA-ionic liquid bipolar membrane as a manufacturing method of the fuel cell which uses the poly membrane which has an example 4 BURONSU Ted lowly acid radical, and the bipolar membrane of an ionic liquid explains a platinum support carbon catalyst -- the PFSA solution (a Nafion solution.) of ion-exchange-capacity 0.91 meq g^{-1} EMITFSI prepared with the Aldrich make, polytetrafluoroethylene (PTFE) liquid (the Aldrich make, 60-% of the weight water dispersion), and said method of preparation was mixed. In the solid content of the PFSA solution and the PTFE solution, EMITFSI made the mixture ratio 30 % of the weight to the solid content of a PFSA solution to the platinum support carbon catalyst 20 % of the weight and 10% of the weight, respectively. This solution was applied on carbon paper, and in nitrogen, 150 °C and 30-minute heat treatment were performed, and it was considered as the electrode. 2 mg of the amounts of platinum of an electrode are cm^{-2} . The electrode of two sheets has been arranged on both sides of the electrolyte membrane produced by the same method as Example 3, the hotpress was carried out for 2 minutes and by 0.5MPa at 130 °C, and it was considered as the electrode-electrolyte membrane zygote of a PFSA system.

[0025]Next, the manufacturing method of the fuel cell using a BURONSU Ted lowly acid addition ion gel film is shown. a platinum support carbon catalyst -- as the monomer of ion gel - methyl methacrylate (MMA.) The Junsei Chemical Co., Ltd. make, bests, and ethylene glycol dimethacrylate () [EGDMA and] The Junsei Chemical Co., Ltd. make, mole-ratio 1:1 first-class mixture, polytetrafluoroethylene (PTFE) liquid (the Aldrich make, 60-% of the weight water dispersion), an alcohol water mixed solvent, HTf, and EMITFSI were mixed. In the solid content of said MMA, EGDMA1:1 mixture, and a PTFE solution, EMITFSI made the mixture

ratio 30 % of the weight to said MMA and an EGDMA mixture to the platinum support carbon catalyst 20 % of the weight and 10% of the weight, respectively. Benzoyl peroxide was added 5% of the weight to said MMA and an EGDMA mixture as a polymerization initiator in this solution, it applied on carbon paper, the ion gel film was formed on the platinum support carbon catalyst, and it was considered as the ion gel system electrode. 2 mg of the amounts of platinum of an electrode are cm^{-2} .

[0026]The ion gel system electrolyte membrane was produced by the following methods. Methyl methacrylate (MMA, the Junsei Chemical Co., Ltd. make, best) and mole-ratio 1:1 mixture of ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA, the Junsei Chemical Co., Ltd. make, first class), HTf, and EMITFSI were mixed as a monomer, and it was considered as the ion gel solution. receiving an ion gel solution as a polymerization initiator at said MMA and an EGDMA mixture in azobisisobutyronitrile (the Wako Pure Chem make, not less than 95%) -- 1-mol % -- it added, put into the petri dish, heat-treated at 80 ** for 12 hours, and was considered as the ion gel system electrolyte membrane. The thickness of the electrolyte membrane was 120 micrometers. Said ion gel solution was applied to the ion gel system electrode at the both sides of the ion gel system electrolyte membrane, the electrode of two sheets has been arranged, the hotpress was carried out for 15 minutes and by 0.1MPa at 80 **, the unpolymerized ion gel solution was polymerized, the electrolyte membrane was joined to the electrode, and it was considered as the ion gel system electrode-electrolyte membrane zygote.

[0027]These electrode-electrolyte membrane zygotes were stored in the separator made from graphite, dry hydrogen and oxygen were supplied to each electrode, and the power generation examination was done. The fuel cell of the structure shown in drawing 1 was used. The end plate 24 made from stainless steel was bound tight with the bolt 25 with an insulating insulator, and the bolting pressure was adjusted so that the planar pressure of said fuel cell might serve as 0.2Mpa. As shown in drawing 1, the load apparatus 26 and the ammeter, and the voltmeter were connected to this fuel cell, 200 Ncc/min supply of hydrogen and the oxygen was carried out, respectively, and the power generation examination was done. Operating pressure was made into atmospheric pressure. The result of the power generation examination at the time of using the electrode-electrolyte membrane zygote of a PFSA system is shown in drawing 11. The Nafion solution was used as a PFSA solution. The power generation test result of the conventional fuel cell produced as comparison without putting in EMITFSI is also shown collectively. The conventional fuel cell was measured about the case where dry hydrogen and oxygen are supplied at 120 **, when Nafion117 (registered trademark) was used instead of PFSA-ionic liquid bipolar membrane as an electrolyte membrane, and was produced like the above and 70 ** steam saturated water matter and oxygen were supplied. Saturated steam gas humidified hydrogen and each oxygen by the with 70 cm in height, and a water

temperature of 75 °C bubbler. When the fuel cell of this invention was operated at 120 °C to the conventional fuel cell as compared with the case where hydrogen and oxygen of steam saturation are supplied, high cell voltage was obtained with the current density in a test range. When hydrogen and oxygen dry to the conventional fuel cell were supplied and it operated at 120 °C, cell voltage fell rapidly.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a figure showing the section of a fuel cell. a) shows the fixed fuel cell, the upper part is an anode (fuel electrode) side, and the lower part is a cathode (oxygen pole) side. b) expresses the electrode / electrolyte membrane zygote 20 of a, and the upper and lower sides are the same as that of a.

[Drawing 2]It is a figure showing the conventional fuel cell system.

[Drawing 3]It is a figure showing the fuel cell system of this invention.

[Drawing 4]It is a figure showing the device for an energization examination.

[Drawing 5]It is a figure showing the result of an energization examination. A vertical axis shows current and a horizontal axis shows cell voltage.

[Drawing 6]It is a figure showing the device for measuring proton conductivity.

[Drawing 7]It is a figure showing the proton conductivity of two kinds of proton conductors which mixed 4.7 % of the weight and 14% of the weight of HTf to EMITFSI. A vertical axis shows proton conductivity and a horizontal axis shows temperature.

[Drawing 8]It is a figure showing the relation of the quantity of EMITFSI and the ion exchange capacity (catalog value) of a PFSA solution which are contained in PFSA-ionic liquid bipolar membrane.

[Drawing 9]It is a figure showing the rate of weight loss of various proton conductors. A vertical axis shows the rate of weight loss, and a horizontal axis shows temperature.

[Drawing 10]It is a figure showing the proton conductivity of PFSA-EMITFSI bipolar membrane, PFSA-EMITf bipolar membrane, and a PFSA film. A vertical axis shows proton conductivity and a horizontal axis shows temperature.

[Drawing 11]It is a figure showing the result of the power generation examination at the time of using the electrode-electrolyte membrane zygote of a PFSA system.

[Description of Notations]

- 1 The cell made from heat-resistant glass
- 2 Sample
- 3, 4, 13, and 14 Electrode
- 5, 15, and 15' bubbling pipe
- 6 and 12 Direct current
- 16 and 16' Luggin capillary
- 17 and 17' standard pole
- 18 Distance of an Luggin capillary
- 31 Reformer
- 32 Water gas shift reaction machine
- 33 Selective oxidation machine
- 34 Humidifier
- 35 PEFC (solid polymer fuel cell)
- 36 Cooling system
- 37 A condensator/heat utilization
- 38 Steam generator
- 39 Burner
- 40 Absorption refrigerator
- 41 Heat exchanger

[Translation done.]

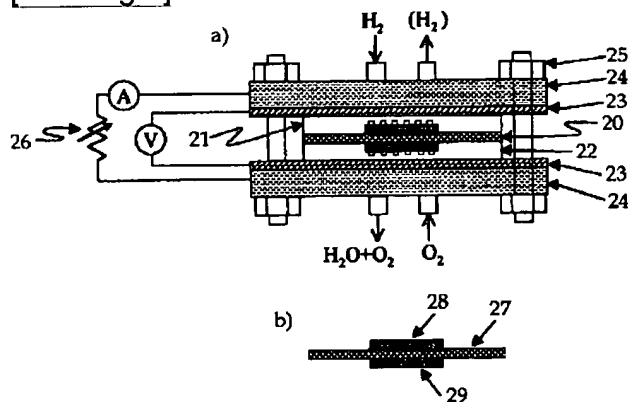
* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

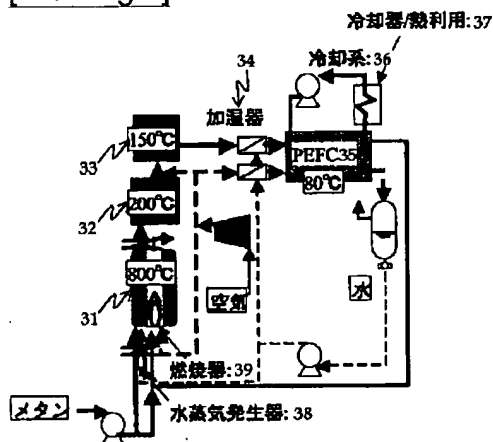
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

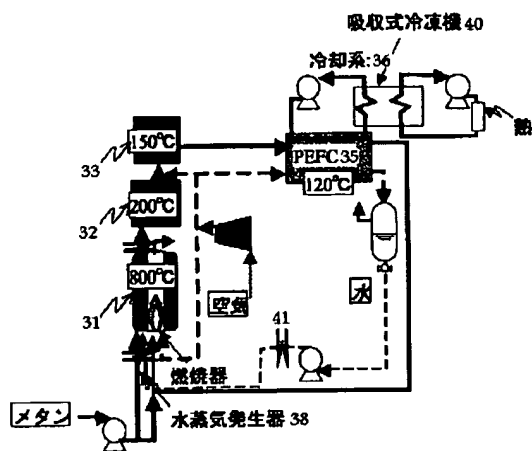
[Drawing 1]



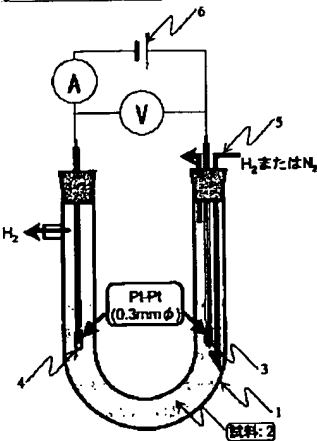
[Drawing 2]



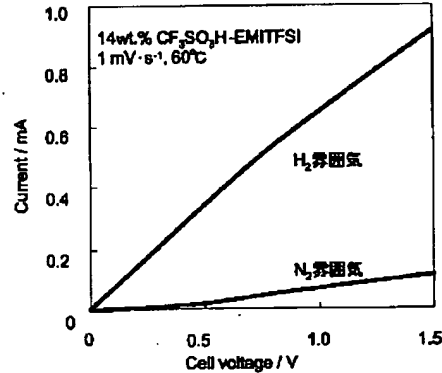
[Drawing 3]



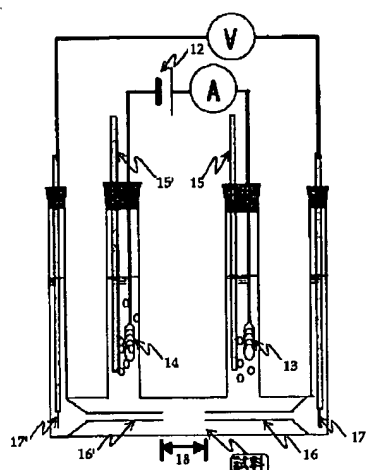
[Drawing 4]



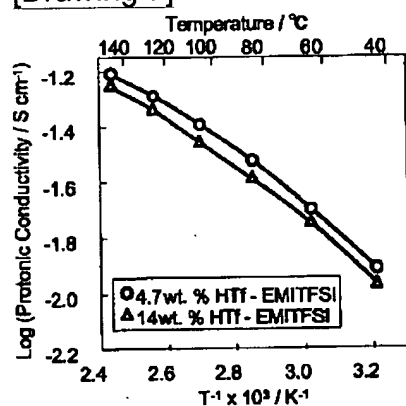
[Drawing 5]



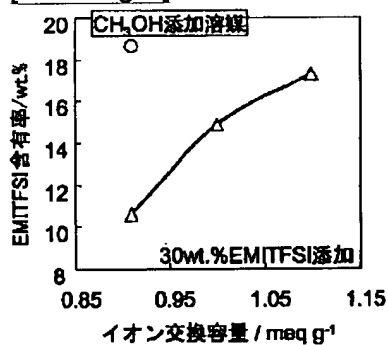
[Drawing 6]



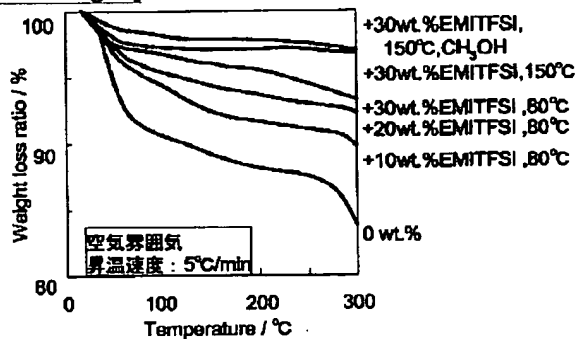
[Drawing 7]



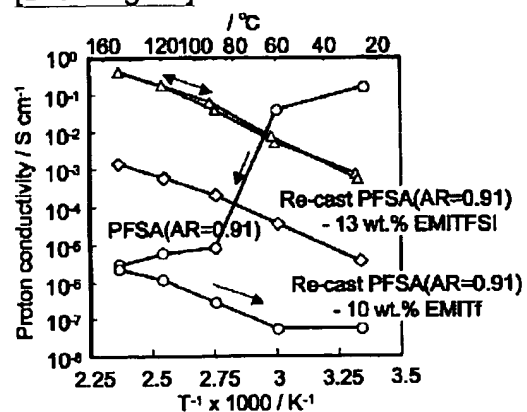
[Drawing 8]



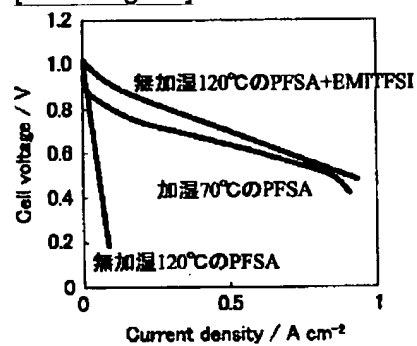
[Drawing 9]



[Drawing 10]



[Drawing 11]



[Translation done.]

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003123791
PUBLICATION DATE : 25-04-03

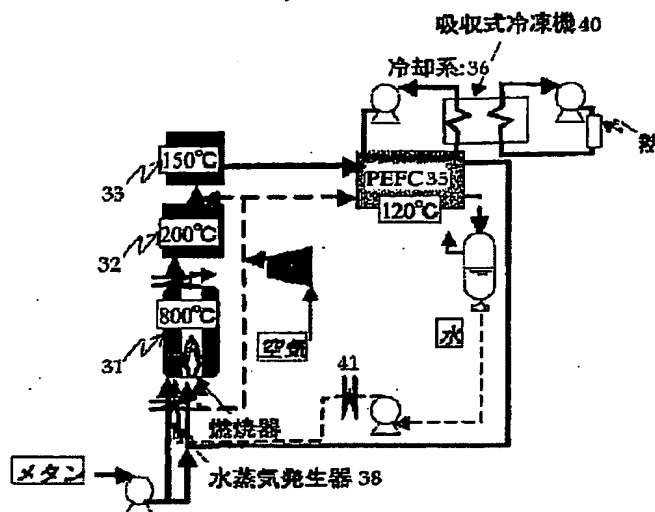
APPLICATION DATE : 09-10-01
APPLICATION NUMBER : 2001310938

APPLICANT : TAKEOKA TAKAKAZU;

INVENTOR : SAKAMOTO RIYOUO;

INT.CL. : H01M 8/02 C08F 2/44 H01B 1/06
H01M 8/10 // H01M 8/06

TITLE : PROTON CONDUCTOR AND FUEL
CELL USING THE SAME



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a proton conductor capable of attaining proton conductivity of $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ in a dry condition, that is, in a non-humidity condition at 100°C or more and to provide a polymer solid electrolyte fuel cell using the proton conductor as an electrolyte.

SOLUTION: The electrolyte prepared by combining ionic liquid and Bronsted- Lowry acid serving as a proton donor together into a complex shows nonaqueous proton conductivity at 100°C or more. In this way, a temperature of the solid polymer fuel cell PEFC 35 is increased and cold can be supplied with it is connected to an absorption-refrigerator 40, and heat for generating steam to be supplied to a reformer 31 can be obtained. Consequently, system efficiency can be improved.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-123791

(P2003-123791A)

(43) 公開日 平成15年4月25日 (2003.4.25)

(5i) Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テームト* (参考)

H01M 8/02

H01M 8/02

P 4J011

C08F 2/44

C08F 2/44

B 5G301

H01B 1/06

H01B 1/06

A 5H026

H01M 8/10

H01M 8/10

5H027

// H01M 8/06

8/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全9頁)

(21) 出願番号 特願2001-310938 (P2001-310938)

(22) 出願日 平成13年10月9日 (2001.10.9)

特許法第30条第1項適用申請有り

(71) 出願人 501393221

渡邊 正義

神奈川県横浜市西区西戸部町2-190-3
-401

(71) 出願人 501393232

光島 重徳

神奈川県鎌倉市岡本1188-4-3-403

(71) 出願人 501393243

竹岡 敬和

神奈川県横浜市港北区太尾町59-4-501

(74) 代理人 100087631

弁理士 滝田 清暉 (外1名)

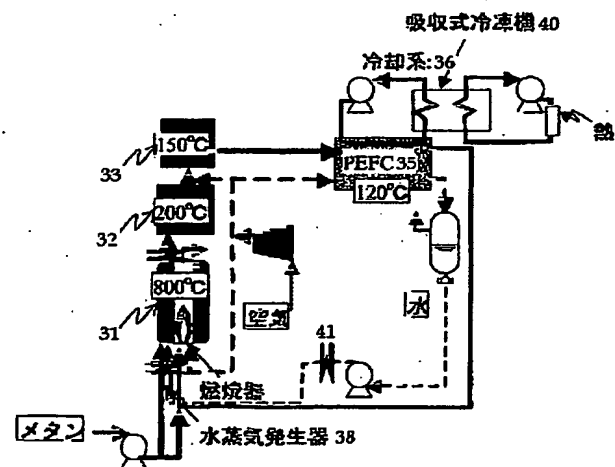
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導体及びこれを用いた燃料電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 乾燥状態、即ち、100℃以上の無加湿条件下で $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上のプロトン伝導性を達成することのできるプロトン伝導体を提供し、更に、このプロトン導電体を電解質として利用する高分子固体電解質形燃料電池を提供する。

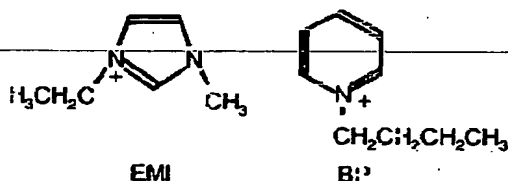
【解決手段】 イオン性液体とプロトン供与体であるブロンステッド-ロウリイ酸とを組み合わせることで複合化することにより、得られた電解質が100℃以上の温度で非水系のプロトン伝導性を示す。これにより、固体高分子燃料電池 (PEFC) 35の温度が高くなるため、吸収式冷凍機40と接続して冷熱を供給でき、また改質器31に供給する水蒸気を発生させるための熱を得ることができ、システム効率を高めることができる。



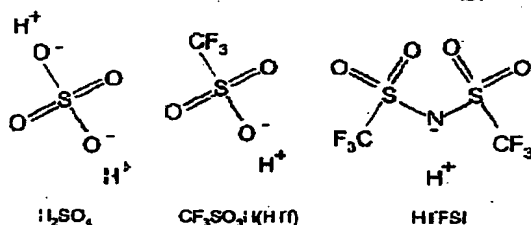
【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン性液体及びプロトン供与体から成るプロトン伝導体であって、該イオン性液体が4級アンモニウム及びアニオンから成り、該プロトン供与体がブロンステッド-ロウリイ酸であるプロトン伝導体。

【請求項2】 前記4級アンモニウムがイミダゾリウム、ピリジニウム、又は $N^+R^1R^2R^3R^4$ （式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、また R^3 及び R^4 がシクロアルキル



のいずれかで表され、前記ブロンステッド-ロウリイ酸



（式中、 x 、 y 及び z はそれぞれ正数を表す。）のいずれか又はトリストリフルオロメチルスルホンメチド酸(HTFSM)である請求項1～3のいずれか一項に記載のプロトン伝導体。

【請求項5】 前記プロトン伝導体が更に高分子を含んで成り、該プロトン伝導体が、4級アンモニウム、アニオン、該高分子のモノマー、及びプロトン供与体の混合物を重合させることにより得られた請求項1～4のいずれか一項に記載のプロトン伝導体。

【請求項6】 前記高分子が付加重合物であり、前記混合物に重合開始剤を混合し及び／又は前記混合物を加熱することにより前記モノマーを重合させる請求項5に記載のプロトン伝導体。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか一項に記載のプロトン伝導体を電解質として用いる燃料電池。

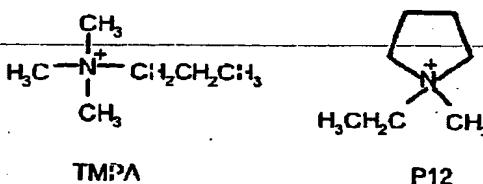
【請求項8】 電解質をアノードとカソードで挟み、更にこれらを別々の導電性セパレータで挟み、該各セパレータのアノード側及びカソード側にそれぞれガス流路を設け、該アノード側のセパレータ中のガス流路に燃料を流し、該カソード側のセパレータ中のガス流路に酸化剤を流す燃料電池であって、該電解質が請求項1～6のいずれか一項に記載のプロトン伝導体であり、該アノード及び該カソードが該電解質及び白金触媒から成ることを特徴とする燃料電池。

【請求項9】 請求項7又は8に記載の燃料電池又はこの燃料電池を複数積層した積層物、これを冷却する手段、及び該冷却手段から熱を取り出す手段から成る燃料

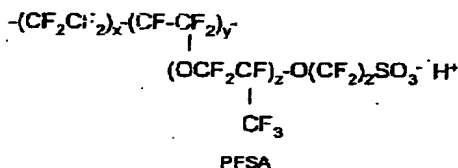
電池システムであって、前記燃料に一酸化炭素濃度を低減させた合成ガスを用い、前記酸化剤に空気を用い、かつ前記燃料電池運転時の温度が100℃以上である燃料電池システム。

【請求項3】 前記アニオンが $AlCl_4^-$ 、 $Al_3Cl_8^-$ 、 $Al_2Cl_7^-$ 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、であり、前記ブロンステッド-ロウリイ酸がスルホン酸基又はリン酸基を有する請求項1又は2に記載のプロトン伝導体。

【請求項4】 前記4級アンモニウムが下記化学式



が下記化学式



電池システムであって、前記燃料に一酸化炭素濃度を低減させた合成ガスを用い、前記酸化剤に空気を用い、かつ前記燃料電池運転時の温度が100℃以上である燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、電池や電解などの電気化学デバイスに用いることのできるプロトン伝導体、並びにこのプロトン伝導体を電解質として用いる燃料電池及び燃料電池の応用システムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来の高分子固体電解質形燃料電池の電解質膜にはパーフルオロカーボンスルホン酸膜などが用いられている（特開平7-90111号）。パーフルオロカーボンスルホン酸膜は、膜内に含まれる水がプロトン伝導パスとなるため、乾燥状態、とくに100℃以上の作動条件下では使用することができないという欠点がある（J. Sumner et al., J. Electrochem. Soc., 145, 107 (1998)）。乾燥状態でのプロトン伝導性を向上させるために、特に有機重合体にプロトン導電性付与剤を含有させて高温動作を達成する試みもなされている（特開2001-35509）。これ以外にも、シリカ分散パーフルオロスルホン酸膜（特開平6-111827）、無機-有機複合膜（特開2000-90946）、リン酸ドーブラフト膜（特開2001-213987）等これを解決するために様々な試みがなされている。しかし、これら従来技術の膜は通常のパーフルオロスルホン酸膜と比較して、乾燥状態でのプロトン伝導性

は向上されているものの、100℃以上の無加湿条件下で高分子固体電解質形燃料電池用の電解質膜として使用できる $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上のプロトン伝導性は達成されていない。

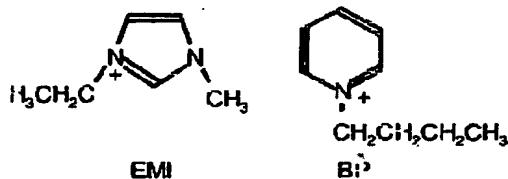
【0003】一方、本発明者らは、このような電解質の材料としてイオン性液体に注目した。イオン性液体は常温熔融塩や室温熔融塩とも呼ばれ、不揮発性、イオン伝導性、熱安定性、電気化学的安定性に優れた液体であり（特開平11-297355、特開平08-245493、特開平10-092467、特開平10-168028等）、イオン性液体を用いたイオン伝導性の高分子膜の検討も行われている（特開2001-167629、特開平07-118480、特開平08-245828、特開平10-265673、特開平10-265674、Journal of The Electrochemical Society, 147 (1) 34-37 (2000)）。これらのイオン性液体及びイオン性液体を応用したイオン伝導体では、キャパシタ、二次電池、太陽電池、燃料電池などへの応用が期待されているが、イオン性液体を構成するイオン、あるいはリチウム二次電池への応用のためのリチウムイオン伝導性は確認されているものの、水素-酸素型燃料電池に不可欠なプロトン伝導性は確認されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、乾燥状態、即ち、100℃以上の無加湿条件下で $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上のプロトン伝導性を達成することのできるプロトン伝導体を提供し、更に、このプロトン導電体を電解質として利用する高分子固体電解質形燃料電池を提供することを目的とする。このような燃料電池は、排熱を利用して燃料電池へ水素を供給するための改質器に必要な水蒸気を発生させたり、排熱を利用した吸収式冷凍機を用いた冷熱併給システムを提供することができる。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、イオン性液体とプロトン供与体であるブロンステッド-ロウリエ酸とを組み合わせることで複合化することにより、得られた電解質が100℃以上の温度で非水系のプロトン伝導性を示すことを見出した。即ち、本発明は、イオン性液体及びプロトン供与体から成るプロトン伝導体であって、該イオン性液体が4級アンモニウム及びアニオンから成り、該プロトン供与体がブロンステッド-ロウリエ酸であるプロトン伝導体である。また、本発明は、このプロトン伝導体を電解質として用いる燃料電池である。更に、本



のいずれかで表されるものが好ましい。

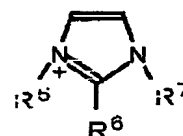
【0008】本発明で用いるアニオンに特に制限はない

発明はこの燃料電池又はこの燃料電池を複数積層した積層物、これを冷却する手段、及び該冷却手段から熱を取り出す手段から成る燃料電池システムであって、前記燃料に一酸化炭素濃度を低減させた合成ガスを用い、前記酸化剤に空気を用い、かつ前記燃料電池運転時の温度が100℃以上である燃料電池システムである。この冷却手段及び熱を取り出す手段には、通常当該分野で用いられる冷凍機や熱交換器又はこれらの同等品が用いられる。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明のプロトン伝導体はイオン性液体及びプロトン供与体から成る。このイオン性液体は4級アンモニウム及びアニオンから成る。本発明で用いる4級アンモニウムは、イミダゾリウム、ピリジニウム、又は $\text{N}^+ \text{R}^1 \text{R}^2 \text{R}^3 \text{R}^4$ のいずれかの形態をとる。式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれアルキル基、好ましくは炭素数4以下のより好ましくは直鎖のアルキル基、アリール基、好ましくはフェニル基又はアラルキル基、好ましくはベンジル基を表す。また R^3 及び R^4 はシクロアルキル基を形成してもよく、特に炭素数が2以下の側鎖を有していてもよい炭素数が7以下、特に4のシクロアルキル基を形成してもよい。

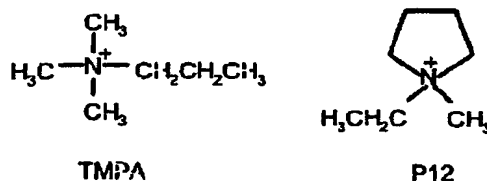
【0007】イミダゾリウムは下式



で表され、式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ水素又はアルキル基であり、このアルキル基は好ましくは炭素数が4以下であり、より好ましくは直鎖である。ピリジニウムは、下式



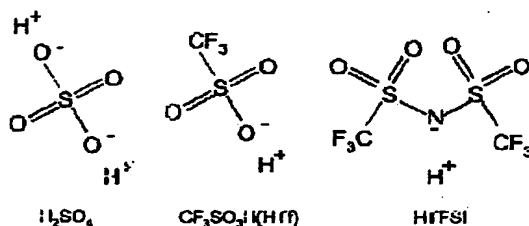
で表され、式中、 R^8 は水素又はアルキル基であり、このアルキル基は好ましくは炭素数が4以下であり、より好ましくは直鎖である。このような4級アンモニウムの中で、特に下記化学式



が、 AlCl_4^- 、 Al_3Cl_8^- 、 Al_2Cl_7^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 (CF_3S)

$\text{O}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ を用いるのがよい。

【0009】イオン性液体は、例えば、4級アンモニウムカチオンを用いる場合、4級アンモニウムのハロゲン化物とアニオン種の銀塩、リチウム塩を等モル量混合させてイオン交換、精製することにより得られる。生成するハロゲン化銀、ハロゲン化リチウムを十分除去するために適当な溶媒、例えばEMITFSIの場合には水で洗浄して精製することが好ましい。イオン性液体は上記の4級アンモニウム（カチオン）及びアニオンを単に混合することにより得られる。この4級アンモニウムとアニオンとは任意の比で混合可能であるが、イオン性液体として機能するためには等当量で混合する。但し、この比は等当量から5%程度ずれてもよい。

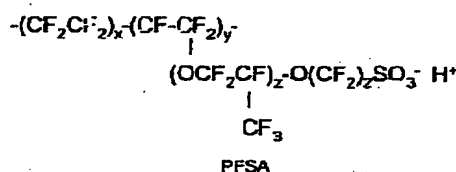


(式中、 x 、 y 及び z はそれぞれ正数を表す。)のいずれかで表されるものや、トリストリフルオロメチルスルフォニルメチド酸(HTFSM)がより好ましく、HTf、HTFSI及びHTFSMが特に好ましい。

【0011】イオン性液体とプロトン供与体は任意の比で混合可能であるが、プロトン供与体が過剰となるとプロトンの移動度が低くなり、プロトン伝導性が低くなったり、イオン性液体の特徴である耐熱性が低下する。従って、4級アンモニウムに対してプロトン供与体が等当量以下、特に0.01~0.5当量であることが好ましい。

【0012】また、本発明のプロトン伝導体はイオン性液体及びプロトン供与体に加えて、更に高分子を含んでもよい。イオン性液体とブロンステッド・ロウリイ酸からなる電解質膜の作製方法は、本実施例のようなブロンステッド・ロウリイ酸基を有する高分子を溶媒に分散させた溶液からのリキャスト法のほかに、PFSA膜、ポリスチレンスルホン酸膜に代表されるブロンステッド・ロウリイ酸基を有する高分子膜にイオン性液体を含浸させる方法、特開平8-245828に開示されているイオン性液体と相溶性の高い高分子のモノマー、イオン性液体と重合開始剤を混合して製膜を行うその場合重合の応用のイオンゲル膜を用いることができる。すなわちイオン性液体と相溶性が高く、熱的に安定なHTFSI（ビストリフルオロメチルスルフォニルアミド酸）、HTf等のブロンステッド・ロウリイ酸を加えたイオン性液体と高分子モノマー及び重合開始剤を混合して製膜するブロンステッド・ロウリイ酸添加イオンゲル膜である。高分子モノマーの例として、メタクリル酸メチル(MMA)及びエチレングリコー

【0010】プロトン供与体は、ブロンステッド・ロウリイ酸である。このブロンステッド・ロウリイ酸としては、リン酸、硫酸、スルホン酸、無機固体酸、及びこれらの誘導体を用いることができる。この中で、本発明のプロトン伝導体を構成した場合に、スルホン酸を用いるとその動作温度は約150℃までであり、リン酸を用いるとその動作温度は約200℃であるため、これらが好ましい。またスルホン酸は解離度が高いため特に好ましい。また、イオン半径（イオンの嵩）に対する電荷があまり小さいものはプロトン供与体としての機能が弱く、一方これが余り大きいものは強すぎて適当ではない。即ち、本発明のブロンステッド・ロウリイ酸としては下記化学式



ルジメタクリラート(EGDMA)の混合物、重合開始剤としてはアズビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ジベンゾイルジスルフィド等がある。高分子モノマーとイオン性液体のモル比は10:1~3:7程度が好ましい。

【0013】また、電極（アノードとカソード）はいかなる電極をも用いることが出来るが好ましくは、白金等の貴金属触媒を担持した炭素、イオン性液体及びプロトン供与体、並びに必要に応じてPTFE液等を混合して、これをカーボンペーパー上に塗布し、これを乾燥焼成することにより作製する。上記の電解質膜をこの2枚の電極で挟み、これを120~150℃でホットプレスすることにより、電極/電解質膜接合体を作製することが出来る。

【0014】本発明の燃料電池は上記のプロトン伝導体を電解質として用いる。この燃料電池はアノード側に燃料、好ましくは水素又は炭化水素を流し、カソード側に酸化剤、好ましくは酸素又は空気を流すように構成される（特開平05-326010、特開2000-315507、特開2001-176521等）。特に、図1~3で示すように、電解質をアノードとカソードで挟み、更にこれらを別々の導電性セパレータで挟み、該各セパレータのアノード側及びカソード側にそれぞれガス流路を設け、該アノード側のセパレータ中のガス流路に燃料を流し、該カソード側のセパレータ中のガス流路に酸化剤を流す燃料電池であって、該電解質が上記のプロトン伝導体であり、該アノード及び該カソードが該電解質及び白金触媒から成ることを特徴とする燃料電池が好ましい。このセパレータとしては多孔質のカーボンクロスやカーボンペーパーが好ましく、こ

の構造においてこの2つのセパレータは導通しないように構成される。

【0015】この燃料電池の一例を図1に示す。本発明のプロトン伝導体27、アノード28及びカソード29から成る電極/電解質膜接合体20を、グラファイト製セパレータ21及び22で挟み、燃料電池を構成する。これら各セパレータ21及び22は、その片面に燃料又は酸素を流通させるためのガス流路を有し、このガス流路はそれぞれアノード28及びカソード29に接するように設けられている。この燃料電池は銅製端子板23を介してステンレス製端板24で挟まれて固定される。両側のステンレス製端板24は絶縁端子付きのボルト25で締め付ける。これらセパレータ21、22及び銅製端子板23及びステンレス製端板24を貫通してアノード側とカソード側にそれぞれガス入口と出口が設けられており、燃料ガス及び酸化体ガスはそれぞれこれらを通して電極に接しながら流通する。アノード28側には燃料（水素等）流し、カソード29側には酸化体（酸素等）を流す。このような燃料電池のユニットを通常は必要に応じて複数積層して用られる。

【0016】本発明の燃料電池は、水の沸点以上の120℃において、無加湿水素燃料及び酸素（空気）を供給することにより、良好な性能が得られる。したがって、従来システムと異なるシステムを構築できる。図2に天然ガス、都市ガス等を原燃料とする従来システムを示す。従来のシステムでは、改質器31に原燃料と水蒸気を供給して、合成ガスに改質し、合成ガスに含まれる一酸化炭素濃度を低下させるために、シフト反応器32、選択酸化器33で処理をした後、加湿器34で湿度調整を行ってPEFC（固体高分子燃料電池）35に燃料を供給する。燃料電池の排燃料ガスを燃焼器39で燃焼させて改質器31の反応熱とする。PEFC35は冷却系36で温度制御され、排熱は冷却器/熱利用37で温熱として排出される。冷却器/熱利用37での利用可能な温度は60～80℃程度となる。これに対して、本発明の燃料電池を用いたシステムでは図3に示すように加湿器34（図2）が不要となり、これに伴い制御系も含めて簡素化され、低コスト化が図れる。またPEFC35の温度が高くなるため、吸収式冷凍機40と接続して冷熱を供給することができる。また、熱交換器41と冷却系36とを接続することにより改質器31に供給する水蒸気を発生させるための熱を得ることができ、システム効率を高めることができる。

【0017】

【発明の効果】本発明は、イオン性液体とプロトン供与体であるブロンステッドローウリイ酸とを組み合わせることにより全く新規なプロトン伝導体を提供するものである。このプロトン伝導体は、乾燥状態、即ち、100℃以上の無加湿条件で 10^{-2} S cm⁻¹以上のプロトン伝導性を達成することができる。更に、このプロトン伝導体を電解質として利用する高分子固体電解質形燃料電池は100℃以上の無加湿条件で機能することが可能であり、こ

の燃料電池を利用すれば、排熱を利用して燃料電池へ水素を供給するための改質器に必要な水蒸気を発生させたり、排熱を利用した吸収式冷凍機を用いた冷熱供給システムを提供することができる。

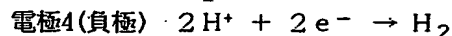
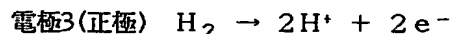
【0018】

【実施例】以下、実施例にて本発明を例証するが、本発明を限定することを意図するものではない。

実施例1

本実施例においては、イオン性液体とブロンステッドローウリイ酸の混合系がプロトン伝導体として機能するかどうかをEMITFSI-HTf（トリフルオロメタンスルホン酸）系を用いて確かめた。EMIBr（ソルベントイノベーション（Solvent Innovation）社製）を2-プロパノール（和光純薬特級）と酢酸エチル（和光純薬特級）の混合溶媒（体積比1:1）に30重量％で溶解させた後、再結晶させて精製した。精製したEMIBrとLiTFSI（アルドリッチ（Aldrich）社製）を等モル水中に90重量％で混合し、オイルバスを用いて70℃で24時間攪拌しながら反応させた。反応後の溶液を水で洗浄した。生成したEMITFSIは水に対する相溶性が1%以下なので、油層として抽出した。生成物（EMITFSI）の物性は、融点-17～-15℃、分解温度（10%重量減少温度）417℃、密度1.512 g cm⁻³（30℃）、粘度27.2 mPa s（30℃）であった。

【0019】図4に示すU字の耐熱ガラス製セル1に、上記のようにして得たEMITFSIに対して、14重量%のHTf（和光純薬製、純度98%）を攪拌混合した試料2を入れ、セル1の両側に白金電極3及び白金電極4を配置し、白金電極3の側のバブリング管5に水素あるいは窒素を流通させた。電極3が正極、電極4が負極となるように直流電源6を接続して通電試験を行った。通電試験の結果を図5に示す。バブリング管5に水素を流通させたとき、電極3と電極4の間の電圧に比例して電流が流れ、電極4からガス発生が観察された。これに対して、バブリング管5に窒素を流通したときはほとんど電流は流れなかった。バブリング管5に水素を流通させることにより、H₂ 雰囲気では各電極で下式



で示す反応が起こるが、窒素を流通したとき（N₂ 雰囲気）には電極反応物質が存在しないためであると考えられる。すなわち、イオン性液体とブロンステッドローウリイ酸の混合系がプロトン伝導体として機能することが分かった。

【0020】実施例2

イオン性液体とブロンステッドローウリイ酸の混合系がプロトン伝導度を測定するために、図6に示すセルを用いて測定を行った。実施例1で調製したEMITFSIに対して、4.7重量%及び14重量%のHTf（和光純薬製、純度98%）を攪拌混合した2種類の試料を用いた。この試料を挿入したセルの両側にルギン管16及びルギン管16'を取

り付け、ルギン管16及び16'内にそれぞれ基準極17及び17'を取めた。また電極14側にもバブリング管15'を取り付け、バブリング管15及び15'から水素を流通させた。直流電源16により電極13及び電極14の間で通電し、基準極17及び17'の間の電圧を計測することによりルギン管16と16'間の距離18の電圧降下を測定し、オームの法則によりイオン性液体とブロンステッド-ロウリイ酸の混合系がプロトン伝導度を求めた。測定結果を図7に示す。温度が高くなると、プロトン伝導性が大きくなる傾向を示し、100℃におけるプロトン伝導度は約 0.04 S cm^{-1} と常温における水溶液電解質に匹敵する値であり、非水系環境において優れたプロトン伝導体であることが分かった。

【0021】実施例3

イオン性液体とブロンステッド-ロウリイ酸からなる電解質膜を作製、評価した。イオン交換容量が $0.91 \sim 1.1 \text{ meq g}^{-1}$ のパーフルオロスルホン酸(PFSA)溶液をブロンステッド-ロウリイ酸と高分子が結合した化合物原料として用いた。イオン交換容量が 0.91 meq g^{-1} のPFSA溶液はNafion溶液(アルドリッチ(Aldrich)社製、5重量%PFSA、15重量%水-メタノール溶媒)、 1.0 meq g^{-1} 及び 1.1 meq g^{-1} のPFSA溶液は旭化成社製アシプレックス(5重量%PFSA、15重量%水-メタノール溶媒)溶液である。イオン性液体として用いたEMITFSIは実施例1記載の方法で入手、調製した。EMITfはアルドリッチ社製、純度97%を用いた。PFSA溶液と溶液中のPFSAに対して10~30重量%のEMITFSIあるいはEMITfを混合、攪拌した後、耐熱ガラス製シャーレ上にキャストして、80~150℃で乾燥、熱処理を行いPFSA系の電解質膜とした。

【0022】図8にはPFSA溶液に30重量%のEMITFSIを混合して作製したPFSA-イオン性液体複合膜中に含まれるEMITFSIの量とPFSA溶液のイオン交換容量(カタログ値)との関係を示す。熱処理温度は150℃である。イオン交換容量の大きいPFSAの方がEMITFSI含有量は高かった。また、イオン交換容量 0.91 meq g^{-1} のPFSA溶液に30重量%のメタノールを加えた溶媒を用いることにより(図8の○印)、EMITFSI含有量は上昇した。これらの膜の熱安定性を評価するために、熱重量測定を行った結果を図9に示す。熱重量測定には真空理工社製TGD-9600を用いてアルゴン雰囲気中で5℃/分で昇温しながら重量変化を測定した。EMITFSIの混合量が高く、熱処理温度が高いほうが、重量減少率が小さい。また、メタノールを加えた溶媒では、さらに重量減少率が小さい。熱安定性を高めるためには、複合膜を作製するときに、イオン性液体の含有率が高くなるように、メタノールを加えて蒸発しやすい溶媒を使用する、十分に溶媒を蒸発させるために高い温度で熱処理をするなどの方法が有効である。250℃以上の温度では、イオン性液体を加えないPFSAは急激に重量減少しており、スルホン基の分解等の劣化が起こっているのに対して、イオン性液体を含有する系で

は、250℃からの急激な重量減少は見られず、イオン性液体が存在することにより、PFSA膜自体の耐熱性も向上する。

【0023】図10にはPFSA-EMITFSI複合膜、PFSA-EMITf複合膜及びPFSA膜のプロトン伝導性の測定結果を示す。測定は乾燥水素雰囲気中での直流4端子法を用いた。PFSA膜は昇温過程で、保持していた水が蒸発して、急激にプロトン伝導性が失われ、降温過程では不可逆の挙動を示した。PFSA膜は本来透明のフィルム状であるが、抵抗測定試験終了後のPFSA膜は茶色に変色した。これに対して、PFSA-TFSI複合膜及び、PFSA-EMITf複合膜はアルレニウス則に従って温度が高くなるとプロトン伝導度も高くなり、降温時にも可逆の挙動を示した。これらのイオン性液体とブロンステッド-ロウリイ酸の複合膜は温度が高くなるとプロトン伝導度が大きくなる傾向を示し、とくにPFSA-TFSI複合膜では100℃以上の温度領域で燃料電池用電解質膜として十分な $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ 以上のプロトン伝導度を示した。

【0024】実施例4

ブロンステッド-ロウリイ酸基を有する高分子膜とイオン性液体の複合膜を使用する燃料電池の製造方法として、PFSA-イオン性液体複合膜を用いた例で説明する。白金担持炭素触媒に、イオン交換容量 0.91 meq g^{-1} のPFSA溶液(Nafion溶液、アルドリッチ社製)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)液(アルドリッチ社製、60重量%水分散液)、及び前記調製法で調製したEMITFSIを混合した。混合比は白金担持炭素触媒に対して、PFSA溶液及びPTFE溶液の固形分がそれぞれ20重量%及び10重量%、EMITFSIがPFSA溶液の固形分に対して30重量%とした。この溶液をカーボンペーパー上に塗布し、窒素中にて150℃、30分熱処理を行い電極とした。電極の白金量は 2 mg cm^{-2} である。2枚の電極を実施例3と同様の方法で作製した電解質膜の両側に配置し、130℃で2分間、0.5MPaでホットプレスしてPFSA系の電極-電解質膜接合体とした。

【0025】次に、ブロンステッド-ロウリイ酸添加イオンゲル膜を用いた燃料電池の製造方法を示す。白金担持炭素触媒に、イオンゲルのモノマーとしてメタクリル酸メチル(MMA、純正化学社製、特級)及びエチレングリコールメタクリレート(EGDMA、純正化学社製、一般)のモル比1:1混合物、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)液(アルドリッチ社製、60重量%水分散液)、アルコール水混合溶媒、HTf、及びEMITFSIを混合した。混合比は白金担持炭素触媒に対して、前記MMAとEGDMA1:1混合物及びPTFE溶液の固形分がそれぞれ20重量%及び10重量%、EMITFSIが前記MMAとEGDMA混合物に対して30重量%とした。この溶液に重合開始剤としてベンゾイルパーオキシサイドを前記MMAとEGDMA混合物に対して5重量%添加してカーボンペーパー上に塗布し、白金担持炭素触媒上にイオンゲル膜を形成してイオンゲル系電極とした。電極の白金量は 2 mg cm^{-2} である。

【0026】イオンゲル系電解質膜は以下の方法で作製した。モノマーとしてメタクリル酸メチル(MMA、純正化学社製、特級)及びエチレングリコールジメタクリレート(EGDMA、純正化学社製、一級)のモル比1:1混合物、HTf、及びEMITFSIを混合しイオンゲル溶液とした。イオンゲル溶液に重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(和光純薬社製、95%以上)を前記MMAとEGDMA混合物に対して1モル%添加してシャーレに入れ、80℃で12時間熱処理しイオンゲル系電解質膜とした。電解質膜の厚さは120 μ mとした。イオンゲル系電解質膜の両側にイオンゲル系電極に前記イオンゲル溶液を塗布して、2枚の電極を配置し、80℃で15分間、0.1MPaでホットプレスして未重合イオンゲル溶液を重合させて電極と電解質膜を接合し、イオンゲル系電極-電解質膜接合体とした。

【0027】これらの電極-電解質膜接合体をグラファイト製のセパレータに収め、乾燥した水素および酸素をそれぞれの電極に供給して発電試験を行った。図1に示す構造の燃料電池を用いた。ステンレス製端板24は絶縁碍子付きのボルト25で締め付け、締め付け圧力は前記燃料電池の面圧が0.2MPaとなるように調節した。この燃料電池に、図1に示すように負荷装置26及び電流計、電圧計を接続し、水素及び酸素をそれぞれ200Ncc/min供給して、発電試験を行った。運転圧力は大気圧とした。PFSA系の電極-電解質膜接合体を用いた場合の発電試験の結果を図11に示す。PFSA溶液としてはNafion溶液を用いた。比較として、EMITFSIを入れないで作製した従来の燃料電池の発電試験結果も併せて示す。従来の燃料電池は電解質膜としてPFSA-イオン性液体複合膜の代わりにNafion117(登録商標)を用いて上記と同様に作製し、70℃の水蒸気飽和水素、及び酸素を供給した場合、120℃で乾燥水素及び酸素を供給した場合について測定した。飽和水蒸気ガスは高さ70cm、水温75℃のバブラーで水素、酸素それぞれを加湿した。従来の燃料電池に水蒸気飽和の水素および酸素を供給した場合と比較して、本発明の燃料電池を120℃で運転したとき、試験範囲内の電流密度で高いセル電圧が得られた。また、従来の燃料電池に乾燥した水素及び酸素を供給して、120℃で運転すると、急激にセル電圧が低下した。

【図面の簡単な説明】

【図1】燃料電池の断面を示す図である。a)は固定された燃料電池を示し、上部がアノード(燃料極)側であり、下部がカソード(酸素極)側である。b)はa)の

電極/電解質膜接合体20を表し、上下はa)と同様である。

【図2】従来の燃料電池システムを示す図である。

【図3】本発明の燃料電池システムを示す図である。

【図4】通電試験のための装置を示す図である。

【図5】通電試験の結果を示す図である。縦軸は電流、横軸はセル電圧を示す。

【図6】プロトン伝導度を測定するための装置を示す図である。

【図7】EMITFSIに4.7重量%及び14重量%のHTfを混合した2種類のプロトン伝導体のプロトン伝導度を示す図である。縦軸はプロトン伝導度、横軸は温度を示す。

【図8】PFSA-イオン性液体複合膜中に含まれるEMITFSIの量とPFSA溶液のイオン交換容量(カタログ値)との関係を示す図である。

【図9】各種プロトン導電体の重量減少率を示す図である。縦軸は重量減少率、横軸は温度を示す。

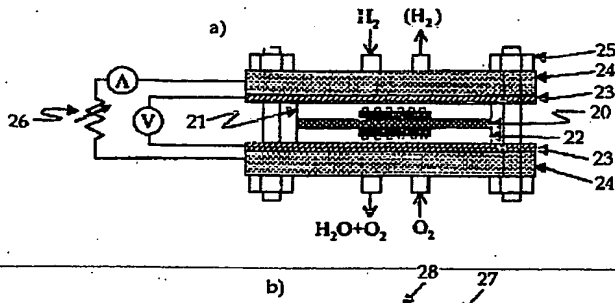
【図10】PFSA-EMITFSI複合膜、PFSA-EMITf複合膜及びPFSA膜のプロトン伝導性を示す図である。縦軸はプロトン伝導度、横軸は温度を示す。

【図11】PFSA系の電極-電解質膜接合体を用いた場合の発電試験の結果を示す図である。

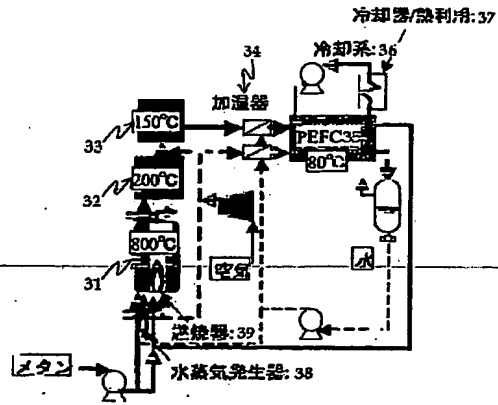
【符号の説明】

- 1 耐熱ガラス製セル
- 2 試料
- 3, 4, 13, 14 電極
- 5, 15, 15' バブリング管
- 6, 12 直流電流
- 16, 16' ルギン管
- 17, 17' 基準極
- 18 ルギン管の距離
- 31 改質器
- 32 シフト反応器
- 33 選択酸化器
- 34 加湿器
- 35 PEFC(固体高分子燃料電池)
- 36 冷却系
- 37 冷却器/熱利用
- 38 水蒸気発生器
- 39 燃焼器
- 40 吸気式冷凍機
- 41 熱交換器

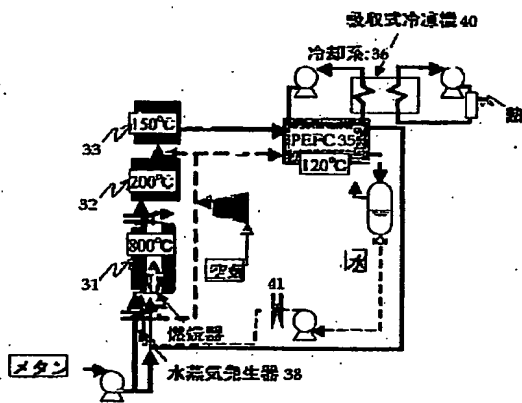
【図1】



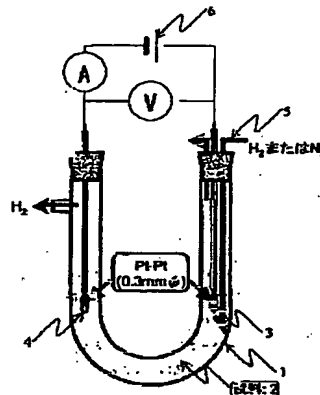
【図2】



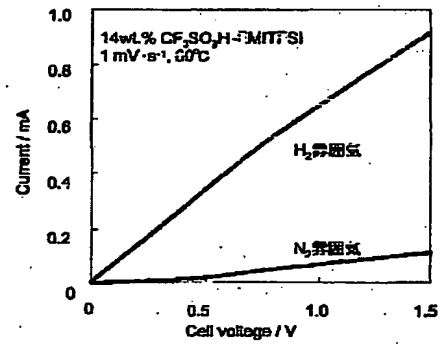
【図3】



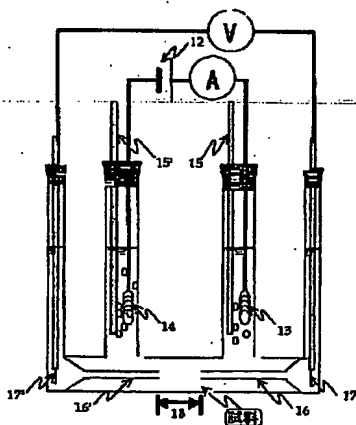
【図4】



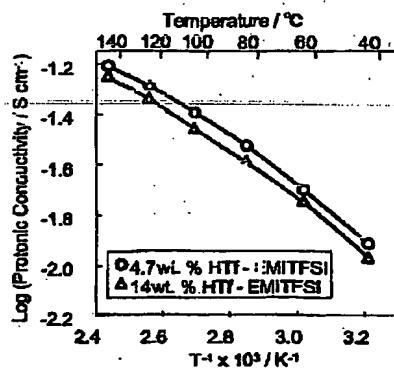
【図5】



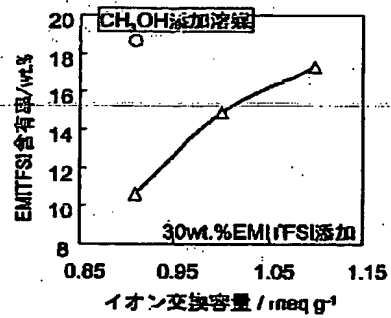
【図6】



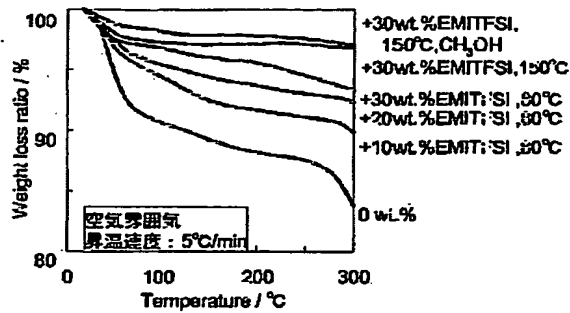
【図7】



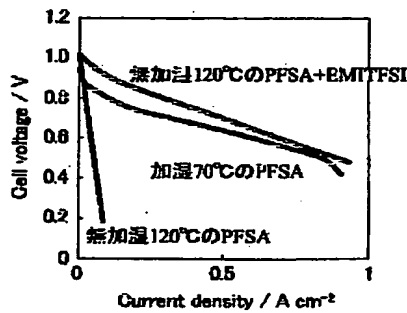
【図8】



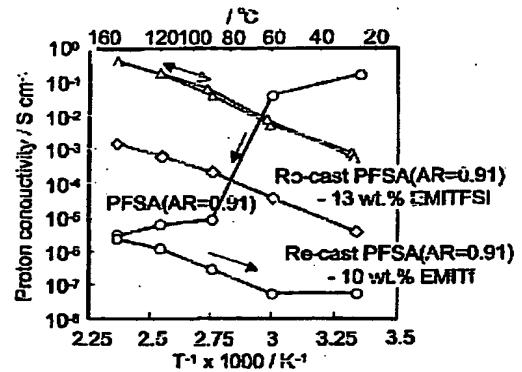
【図9】



【図11】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 渡邊 正義
神奈川県横浜市西区西戸部町2-190-3
-401
(72)発明者 光島 重徳
神奈川県鎌倉市岡本1188-4-3-403
(72)発明者 竹岡 敬和
神奈川県横浜市港北区太尾町59-4-501
(72)発明者 野田 明宏
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町417-8-
305

(72)発明者 工藤 憲治
神奈川県横浜市港南区上永谷4-4-14
(72)発明者 坂本 良悟
神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰1-46-3-
101
Fターム(参考) 4J011 PA43 PA44 PA45 PA66 PB27
PC02
5G301 CA12 CD01
5H026 AA06 CX05 EE02 EE18 EE19
5H027 AA06 BA01 BA08 BA16 CC06
DD06 KK46